## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平9-241214

技術表示箇所

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

FΙ 庁内整理番号 識別記号 (51) Int.Cl.6 C07C 69/44 C07C 69/44 69/08 69/08 G 0 2 B 21/00 G 0 2 B 21/00

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全28頁)

(21)出願番号 特願平9-60196

平成9年(1997)2月28日 (22)出願日

(31)優先権主張番号 19608081.9 (32)優先日 1996年3月2日

ドイツ (DE) (33)優先権主張国

(71) 出願人 391035991

カール・ツアイス・スティフツング

CARL ZEISS

ドイツ連邦共和国 89518・ハイデンハイ ム アン デア プレンツ (番地なし)

(72)発明者 ハンスーヨアヒム・ヴァイパート

ドイツ連邦共和国・73431・アーレン・ヒ

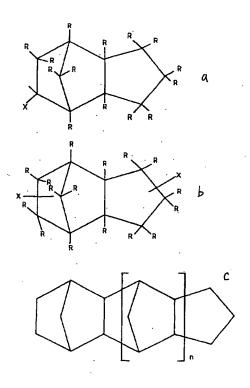
ルシュバッハシュトラーセ・99

(74)代理人 弁理士 山川 政樹

## (54) 【発明の名称】 液浸油

## (57)【要約】

【課題】 固有蛍光が小さく且つ紫外光透過度が大きい と同時にアッペ数が40-50の液浸油を調製するため の、顕微鏡用液浸油調製用の基本物質を提供すること 【解決手段】 本発明は、顕微鏡用液浸油に関する。本 液浸油は、主構成部分としてのトリシクロデカン構造を 有するエステルまたはエーテルと、副構成部分としての 1つまたは複数の高沸点液体とを含む。本液浸油は、ハ ロゲンを含まず、高い紫外光透過度を有し、使用した成 分の真空蒸留能にもとづき、僅かな固有蛍光を特徴とす る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリシクロデカン誘導体または主成分としてトリシクロデカンの基本構造を有する物質の誘導体を含む顕微鏡用液浸油。

【請求項2】 トリシクロデカンの基本構造を有する物質が、トリシクロデカンポリマーまたはトリシクロデカンオリゴマーである請求項1の液浸油。

【請求項3】 トリシクロデカン誘導体が、トリシクロデカンのエステルまたはエーテルまたはトリシクロデカンの基本構造を有する物質のエステルまたはエーテルである請求項1の液浸油。

【請求項4】 主構成成分が、トリシクロデカンメチロールエステルまたはトリシクロデカンメチロールエーテルである請求項1の液浸油。

【請求項5】 主構成成分が、ジ(トリシクロデカンメチロール) エステルまたはジ(トリシクロデカンメチロール) エーテルである請求項4の液浸油。

【請求項6】 主構成成分が、アジピン酸ジ(トリシクロデカンメチロール)、フタル酸ジ(トリシクロデカンメチロール)、マロン酸ジ(トリシクロデカンメチロール)、コハク酸ジ(トリシクロデカンメチロール)、マレイン酸ジ(トリシクロデカンメチロール)、グルタル酸ジ(トリシクロデカンメチロール)および/またはセバシン酸ジ(トリシクロデカンメチロール)である請求項5の液浸油。

【請求項7】 副構成成分として1つまたは複数の高沸 点液体を含む請求項1-6の1つに記載の液浸油。

【請求項8】 高沸点液体が、パラフィン油、可塑剤、ポリプロピレングリコール、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチルおよび/または二安息香酸ジ(プロピレングリコールー1,2)である請求項7の液浸油。

【請求項9】 トリシクロデカン誘導体またはトリシクロデカンの基本構造を有する物質の誘導体の割合が、50重量%(好ましくは、60重量%)よりも多い請求項1-8のいずれか1つに記載の液浸油。

【請求項10】 アジピン酸ジ (トリシクロデカンメチロール)

【請求項11】 8(9) - ヒドロキシメチルトリシクロ[5.2.1.0²・6] デカンのエステル化によって調製したアジピン酸ジ(トリシクロデカンメチロール)およびエステル化し、次いで、得られたエステルを真空蒸留して調製したアジピン酸。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明が属する技術分野】本発明は、顕微鏡用液浸油に 関する。

[0002]

【従来の技術】現在提供されている屈折率が1,5よりも大きい液浸油の大半は、主構成成分としてクロルパラ

フィンを含む。しかしながら、クロルパラフィンは、危険物質として格付けされ、更に、環境を汚染する。クロルパラフィン基の液浸油以外に、既に、ハロゲンを含まない液浸油が得られている、ハロゲンを含まない液浸油を調製する場合の主要問題は、ハロゲンを含まず屈折率が1,5よりも大きい大半の液体における好ましくない屈折率/分散・比である。このような液浸油の場合、分散を表すアッペ数は、概ね、DIN58884またはISO 8036/1によって規定されたアッペ数範囲44±5(DIN)または44±3(ISO)とは明らかに異なる。ハロゲンを含まずアッペ数が41よりも大に異なる。ハロゲンを含まずアッペ数が41よりも大い液浸油は、紫外光透過度に関して不満足であるか、過大の固有蛍光を有する。ハロゲンを含まずアッペ数が上記双方の規格の上部公差範囲にある、即ち、アッペ数Ve>45の液浸油は、知られていない。

【0003】ヨーロッパ特許第0209621号には、ハロゲン含有液浸油以外に、ハロゲンを含まない液浸油の実施例が開示されている。ハロゲンを含まない液浸油の2つの実施例は、副成分としてトリシクロデカノールを含む。しかしながら、上記公報には、(400nm以下の波長範囲における)紫外光透過度に関して何らの指示も含まれていない。更に、25℃における1000-2000mm²/sの粘度は、大半の用途について過大であり、即ち、使用時、気泡が封入され易い。

### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、固有 蛍光が小さく且つ紫外光透過度が大きいと同時にアッペ 数が40-50の液浸油を調製するための、顕微鏡用液 浸油調製用の基本物質を提供することにある。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】この課題は、請求項1の特徴を有する液浸油によって解決される。すなわち、本発明は、トリシクロデカン誘導体または主成分としてトリシクロデカンの基本構造を有する物質の誘導体を含む。本発明の有利な実施態様は、それぞれの従属請求項の特徴から得られる。

【0006】本発明に係る液浸油は、主構成成分としてトリシクロデカン誘導体またはトリシクロデカンの基本構造を有する物質の誘導体を含む。この場合、トリシクロデカン誘導体および/またはトリシクロデカンの基本構造を有する物質の誘導体の割合は、液浸油が2成分混合物である実施態様では、全液浸油の少なくとも50重量%であり、液浸油が3成分または多成分混合物である実施態様では、少なくとも40重量%である。液浸油は、更に、複数のトリシクロデカン誘導体を含むことができる。このような場合、すべてのトリシクロデカン誘導体の合量は、液浸油の少なくとも40重量%である。【0007】本発明は、トリシクロデカン誘導体またはトリシクロデカンの基本構造を有する物質の誘導体が、トリシクロデカン(TCD)の環構造にもとづき、比較

的大きい屈折率および大きいアッペ数を有し、かくして、液浸油の主成分として著しく適するという知見から出発する。従って、TCD誘導体または主構成成分としてTCD基本構造を有する物質の誘導体を含む液浸油は、ハロゲンを含まなくてよい。

【0008】トリシクロデカンの誘導体およびトリシクロデカン基本構造を有する物質の誘導体は、エステル化合物またはエーテル化合物であるのが好ましい。この場合、トリシクロデカンエステル、トリシクロデカンエーテル、トリシクロデカンオリゴマーおよびトリシクロデカンポリマーが対象となる。トリシクロデカンモノマー、トリシクロデカンオリゴマーおよびトリシクロデカンポリマーのエステルおよびエステル以外に、他の有機残基によってトリシクロデカン構造の1つまたは複数の水素を置換することもできる。

【0009】好ましい実施態様の場合、液浸油の主構成成分は、トリシクロデカンメチロールエステルまたはトリシクロデカンメチロールエーテルからなる。なぜならば、上記液体は、分子構造にもとづき、真空蒸留が可能であり、従って、高純度に調製できるからである。かくして、トリシクロデカンメチロールエステルから、固有蛍光が最少の液浸油を調製することができる。この場合、液浸油の調製は、規格に合致した屈折率値が得られるよう、単に、TCDメチロールエステルまたはTCDメチロールエーテルと適切な高沸点液体(例えば、可塑剤、パラフィン油、ポリプロピレングリコール、etc.)とを混合することによって行う。

【0010】 TCDエステルおよびTCDエーテルの調製の場合には、ドイツのヘキスト社(在フランクフルト)から提供される多量に入手できるTCDアルコール、即ち、TCDアルコール M(=8(9)-Lドロキシメチルトリシクロ $[5.2.1.0^2,6]$  デカン)およびTCDアルコール DM(=3(4),8(9)-ジヒドロキシメチルトリシクロ[5.2.1.

0<sup>2</sup>, <sup>6</sup>] デカン)に依拠する。通常のエステル化法にもとづき、上記アルコールをジカルボン酸(例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マロン酸、酒石酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸またはセバシン酸)でエステル化することによって、トリシクロデカンメチロールエステルまたはジ(トリシクロデカンメチロール)エステルを合成できる。

【0011】液浸油の主構成成分として、アジピン酸ジ (TCDメチロール)が特に好適であることが実証されている。この場合、アジピン酸ジ (TCDメチロール)の重量割合は、少なくとも60%である。屈折率調整の別の成分として、例えば、フタル酸ブチルベンジルおよび/または二安息香酸ジ (プロピレングリコールー1、2)を加えることができる。アジピン酸ジ (TCDメチロール)は、別のジ (TCDメチロール)エステルと同

様、トリシクロデカノールとは異なり、無臭であり、人間の皮膚に対して有意の刺激作用を示さない。

【0012】トリシクロデカンの基本構造を有する多くの物質のエステル誘導体またはエーテル誘導体を本発明に係る液浸油に使用できる。このような物質の構造式を図1a-1cに示した。この場合、TCDモノマー(図1a,1b)またはTCDオリゴマーまたはTCDポリマー(図1c)が示してあり、この場合、図1cの角形カッコで囲んだ環構造が、n回反復して現れる。更に、図1a,1bに示した如く、TCD構造の1つまたは複数の水素原子は、それぞれ、残基Rによって置換できる。適切な残基Rの例をテーブル3に示した。残基Rによる水素の置換は、液浸油に重要な物理的性質に対して下位の影響を有するに過ぎない。

【0013】エステル合成の出発点は、TCDアルコー ル(Xは、アルコール残基、好ましくは、OHまたはC H<sub>2</sub>OH を表す) またはTCDカルボン酸(Xは、カル ボン酸残基、好ましくは、(COOH)2を表す)であ る。文献に記載のTCDアルコールの例をテーブル4に 示した。この場合、TCDモノアルコール、TCDジア ルコールおよびTCDトリアルコールを使用できる。T CDアルコール DM (ジアルコール) およびTCDア ルコール M (モノアルコール)は、多量に入手できる ので、もちろん好ましい。慣用の合成法にもとづき、T CDアルコールとカルボン酸とを反応させて、対応する TCDエステルを調製できる。適切なモノカルボン酸、 ジカルボン酸またはトリカルボン酸をテーブルラに示し た。TCDエステルの以降の精製は、真空または高真空 蒸留によって行う。この場合、良い真空蒸留性が得られ るよう、ジ(トリシクロデカンメチロール)エステルの 温度安定性および高沸点(10-5mbarの圧力におい て200℃以上)が特に重要である。

【0014】TCDアルコールからのエステル合成の代わりに、TCDカルボン酸から出発することもできる。 文献に記載の適切なTCDモノカルボン酸およびTCDジカルボン酸をテーブル6に示した。この場合、エステル化は、モノ官能アルコールまたはより高級のアルコールとの反応によって行う。適切なアルコールをテーブル7に示した。

【0015】TCDエステルの合成と同様に、慣用のエーテル合成法にもとづきテーブル4に示したTCDモノアルコールの反応によって対応するエーテルを調製できる

【0016】図2に、ジ(TCDメチロール)エーテルの構造を示し、図3に、アジピン酸ジ(TCDメチロール)の構造を示した。この場合、TCD基は、テーブル3に示した残基Rを有する図1a-1cに示した構造自体を有することができる。

【0017】テーブル1aに、好ましいジ(TCDメチロール)エステルの液浸油に重要な物理的性質を示し

た。液浸油の主構成成分としての脂肪族ジ(TCDメチロール)エステルの優れた適性には、屈折率 $n_e > 50$  およびアッペ数 $Ve \ge 46$ (マレイン酸ジ(TCDメチロール)について $V_e = 47$ )が本質的であり、その他のジ(TCDメチロール)エステルについてVe > 50 が本質的である。更に、層厚10mmの場合に320nm以下の波長において始めて10%以下にあるジ(TCDメチロール)エステルの良い紫外光透過度が重要である。

【0018】テーブル1bに、本発明に係る液浸油、公知のハロゲン含有液浸油および公知のハロゲンを含まない液浸油について液浸油として重要な物理的性質を対比して示した。本発明に係る液浸油の組成は、テーブル2のNo.11に示してある。

【0019】テーブル2に、ジ(TCDメチロール)エステルと1つまたは複数の高沸点液体との14の好ましい混合物の組成および物理的性質を示した。この場合、

 $\dot{y}$ (TCDメチロール)エステルの重量割合は、3成分混合物の場合は、51-70重量%である。アッペ数および粘度の数値から明らかな如く、39-50の範囲のアッペ数について、100mm²/s-6000mm²/sの範囲のほぼ任意の粘度値を調整できる。通常の用途について、粘度が400mm²/s-600mm²/sの混合物、即ち、実施例6、11、12が特に好ましい。

【0020】基本的に、液浸油は、主構成成分としての複数のジ (TCDメチロール) エステルと、屈折率調整のための副構成成分としての複数の高沸点液体とから構成できる。しかしながら、残存蛍光が僅かで高純度の出発物質を準備しなければならず、使用量が比較的僅かであるので、製造費減の観点から、2成分混合物が特に好ましい。

[0021]

【表1】

テープルla ジ(TCDメチロール)エステルの物理的性質

| *                    |                  |                   |                   |                     | •                            |   |
|----------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------|------------------------------|---|
| 物質                   | 20℃に≵            | ける屈折率             | 分散 (アッ<br>ペ数) 9 e | 20℃にお<br>ける粘度       | d = 10mm<br>における紫外<br>光透過の限界 | 他の性質  |
| •                    | n.<br>(589, 3nm) | n »<br>(546, 1nm) | DIN58884          | DIN51562            | T≤10%                        |   |
| フタル酸ジ<br>(TCDメチロール)  | 1. 5497          | 1, 5533           | 39                | ca. 280000<br>mPa s | 319nm                        |   |
| マロン酸ジ<br>(TCDメチロール)  | 1, 5166          | 1, 5191           | 51                | 1900mm²/s           | 276nm<br>302nmに吸収<br>帯あり     | 沸点:10 <sup>-6</sup> mbar<br>で180-185℃   |
| スクシン酸ジ<br>(TCDメチロール) | 1.5149           | 1, 5173           | 51                | 1600mm²/s           | 287nm                        |   |
| グルタル酸ジ<br>(TCDメチロール) | 1, 5137          | 1, 5161           | 51                | 1300mm²/s           | 287nm                        |   |
| アジピン酸ジ<br>(TCDメチロール) | 1,5118           | 1,5142            | 51                | 1100mm²/s           | 262nm                        | 沸点:10 <sup>-5</sup> mbar<br>で220-225℃<br>流動点:-20℃<br>(ISO3016)<br>引火点(COC):265℃<br>(ISO2592)<br>密度D₃o-1,090g/cm<br>(DIN51757) |
| セパシン酸ジ<br>(TCDメチロール) | 1, 5057          | 1.5982            | 51                | 80 0mm²/s           | 260nm                        |   |
| マレイン酸ジ<br>(TCDメチロール) | 1. 5258          | 1,5284            | 47                | 9000mm²/s           | 317nm                        |   |
| 対照:<br>TCDアルコールM     | 1.5169           | 105192            | 52                | 1100mPa*s           | 238nm                        | 沸点:1013mbar<br>で226℃<br>流動点:-24℃<br>引火点(COC):130℃<br>密度D2D=1,044g/cn  |

テープル1b 液浸油の物理的データ

|  | т                     |                                     |                                     |   |   |
|--|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|
|  | CARL ZEISS<br>液浸油518C | Cargille<br>液浸油<br>タイプA             | Cargille<br>液浸油<br>タイプB             | Cargille<br>液浸油<br>タイプDF                            | テーブル 2<br>No. 11の本発<br>明係る波浸油           |
| 化学的ベース                                   | クロルパラフィン<br>フタル酸エステル  | 脂肪族炭化水素<br>テルフェニル<br>水素添加テルフ<br>ェニル | 脂肪族炭化水素<br>テルフェニル<br>水素添加テル<br>フェニル | クロルパラ<br>フィン<br>フタル酸ア<br>ルキル<br>フタル酸ブ<br>チルベンジ<br>ル | アジピン酸ジ<br>(TCDメチロール)<br>フタル酸プチル<br>ベンジル |
| ハロゲン含有                                   | あり                    | なし                                  | なし                                  | あり  | なし                                      |
| n 2 <sup>3</sup>                         | 1, 5151               | 1, 5150                             | 1, 5150                             | 1, 5152   | 1, 5152                                 |
| n 23                                     | 1, 5180               | 1, 5181                             | 1, 5180                             | 1. 5183   | 1, 5180                                 |
| 分散 e                                     | 43, 5                 | 41                                  | 4 2, 5                              | 41, 5   | 45.5                                    |
| 20℃での<br>動粘度[mm²/s]                      | 460                   | 1 8 0                               | 1700                                | 440   | 560                                     |
| d=l0mmでの紫<br>外光透過度[%]<br>水に対する<br>透過     | 9 4                   | 8 6                                 | 8 8                                 | 96, 5   | > 9 9                                   |
| 420 nm C                                 |                       |                                     |                                     |   | 9 9                                     |
| 400nmで                                   | . 89                  | 6 5                                 | . 78                                | 94  |   |
| 380 nmで                                  | 7 8                   | 4 6                                 | 6 0                                 | 8 9   | 98                                      |
| 365nmで                                   | 6 4                   | . 18                                | 3 7                                 | 8 1   | 9 7                                     |
| 350 nm で                                 | 4 1                   | < 5                                 | < 5                                 | 7 0   | 9 3                                     |
| 330 nmで                                  | < 8                   | < 0, 1                              | < 0, 1                              | 4 5   | 8 5                                     |
| 残存蛍光[mg<br>/1硫酸キニー<br>ネ等量]<br>F365/450nm | 0, 15-0, 25           | 0, 42                               | 0, 40                               | 0, 21   | 0.020                                   |
| F405/485nm                               | 4, 5-6, 5             | 140                                 | 140                                 | 5, 8  | 0, 65                                   |

テーブル2 ハロゲンを含まない・液浸油の実施例

|    | 政分  | - 重                  | 20℃における屈折率  | ナる屈折率                    | 分散 (アッペ数) | 20℃にお  ける粘度          |
|----|---|----------------------|---|--------------------------|-----------|----------------------|
|    |   | [Gew.%]              | n <sub>D</sub> (589,3nm)   n <sub>e</sub> (546,1nm) | n <sub>e</sub> (546,1nm) | ge        | [mm <sub>2</sub> /s] |
| -  | フタル数シ (TCDメチロール)<br>  ま・リフ・ロヒ・レンク・リコール(1, 2)400       | 70<br>30             | 1,5150  | 1,5181                   | 40        | 0009                 |
| 2  | フタル置ひで(TCDメチロール)<br>フタル最シでよりチル                        | 58<br>42             | 1,5150  | 1,5182                   | 39        | 096                  |
| 8  | マロン散シ (TCDメチロール)<br>. n° カフィン語                        | 98,5<br>1,5          | 1,5150  | 1,5176                   | 09        | 1400                 |
| 4  | マロン高シー(TCD)メチロール<br>フタル菌シーオクチル                        | 97,5<br>2,5          | 1,5150  | 1,5176                   | 20        | 1350                 |
| လ  | スタシン散シ (TCDメチロール)<br>フタお散フ・チルヘ・ンジ・ル                   | .88,5<br>11,5        | 1,5150  | 1,5177                   | ,48       | 810                  |
| 9  | スタシン蔵シ (TCDメチロール)<br>フタル蔵フ・チルペ・ンジ・ル<br>- セパ・チン酸シィオクチル | 70<br>24,5<br>5,5    | 1,5150  | 1,5179                   | 44        | 440                  |
| 7  | スクリン酸シ(TCDメチロール)<br>シィヘンジ・ルエーテル<br>セパ・テン酸ツェカチル        | 66,5<br>22,0<br>11,5 | 1,5150  | 1,5180                   | 42        | 100                  |
| 8  | マレイン屋シ"(TCDメチロール)<br>ハ*ラフィン菌                          | 84<br>16             | 1,5150  | 1,5178                   | 48        | 2500                 |
| 6  | マレイン量ン (TCDメチロール)<br>セパ・チン置シ エクチル                     | 89,5<br>10,5         | 1,5150  | 1,5178                   | 47        | 1800                 |
| 10 | ・ダルタル殷ジ(TCDメチロール)<br>フタル惺プチルペンジル                      | 90                   | 1,5150  | 1,5177                   | 49        | 820                  |
| =  | 「フジ・ヒ・ン散ン(TCDメチロール)<br>フタル構フ・チルヘ・ンジ・ル                 | 83                   | 1,5150  | 1,5178                   | 45        | 560                  |
| 12 | アジーと"ン慰シ"(TCDメチロール)<br>二党各種シ"(7"ロセ"レング"リコールー1, 2)     | 71,5<br>28,5         | 1,5150  | 1,5179                   | 43        | 510                  |
| 13 | セハ・チン慰ン (TCDメキロール)<br>コタル設フ・チャヘ・ンジ・ル                  | 68<br>32             | 1,5150  | 1,5180                   | 42        | 300                  |

【表4】

[0024]

## テーブル3 有機残基(図1a, 1b)

$$X = -CH_{2}OH \qquad -COOH$$

$$R = -H, -CH_{3}, -C_{2}H_{5}, -C_{3}H_{7}, -C_{4}H_{9}, -C_{5}H_{11}$$

$$-C_{6}H_{13}, -C_{7}H_{15}, -C_{8}H_{17}, -C_{9}H_{19}, -C_{10}H_{21}$$

$$-CH_{2}-CH = CH_{2}, -CH = CH_{2}, -CH = CH - CH_{3}$$

$$-CH_{2}-CH = CH - CH_{3}, -OH$$

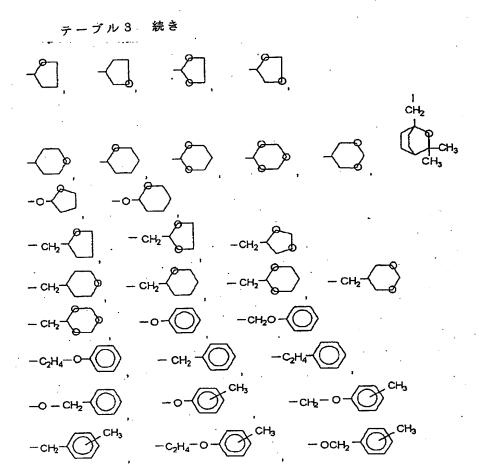
$$-OCH_{3}, -OC_{2}H_{5}, -OC_{3}H_{7}, -OC_{4}H_{9},$$

$$-OC_{5}H_{11}, -OC_{6}H_{13}$$

$$-OC_{4} - OC_{4} - OC_$$

【表5】

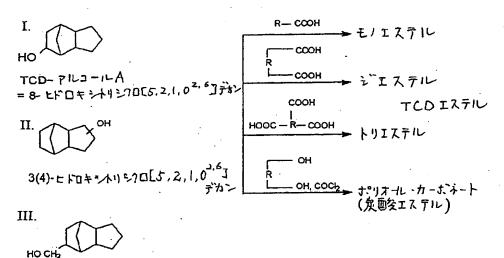
[0025]



[0026]

【表6】

# テーブル4・TCD - PLコール TCD(モノ) PLコール



TCD-アルコール=M8-ヒドロキシメチルトリシフロ[よ, Z,1,03,4]デカン

TCD アルコールモ = & (4)ーヒドロキシトリシ7ロ[5,2,1,0<sup>2,6</sup>]デセ-3-エン

[0027]

.【表7】

ラーブル4 続き

TCD = PUI-L

VII.

но- сн- сньон

TCD-アルコールDト1 = 3(4)、8(4)・ヒス(ヒドロキシメチル)トリラフロ[か.2.1.0<sup>2.6</sup>] デヤン

R<sub>1</sub>-соон ТСD - I Ҳ¬̄'/

R<sub>2</sub>-соон

> $R_1 = R_2$ bzw.

Rı≠R₂

VIII.

3(4)、 8(9) - ピス(ヒドロキンメチル)トリシ1ロ[よ、2、1、02.6]デカン

IX.

но СН-ОН

TCD アルコール OM = とヒドロキシー4は1ヒドロキシメチルトリンクロ[5,2,1,03.6]デカン

X.

ОН

3.4 ジヒドロキシトリシクロによって、1、ロー63デカン

XI.

HOCH2 CH2OH

ミ(TCDアルコールM) エーテル ニミ(トリシフロロぶ、2、1、ロックフデシルート、8'-エーテルー3(4)、3'(4')) デオーレ

XII.

[0028]

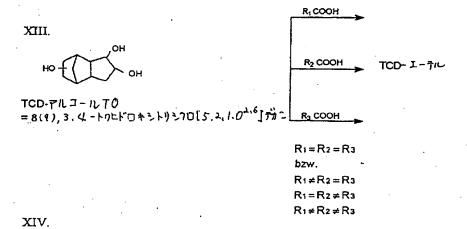
HO OH

ご (TCD PルコールA) I- Tル ニニ(トリラフロビか、2、1、02・6 コデシルー 8、8~ エーテレー3(4)、3(4')) ジオール

【表8】

テーブルム 続き

## TCD - HIPRI-IL



HO + CH2OH

8-EFロキシー4,41- ごヒドロキシメチルトリシクロ[5.2.1.02.6]デカン

[0029]

【表9】

# テーブル 5: TCD カルボン四後 TCD(モノ)カルボン四後

XV.

TCD-カルボン酸 S トリシロじ5,2、1,00-67 デカン-3(4) カルボン酸

R-OH モノエステル

HO-R-OH ジエステル

HO-R-OH TCD-ゴステル

OH トリエステル

OH トリエステル

OH トリエステル

XVI.

L11シ7ロ[よ,2,1,026]デカンーを(9)かれな"二国安

XVII.

トリシフロにち、2.1.02.6]デオン-2-カルボン酸

XVIII.

8-ヒドロキシトリシ7ロ[よ、1、02.6]デカンー3(4)カルボン画食

XIX.

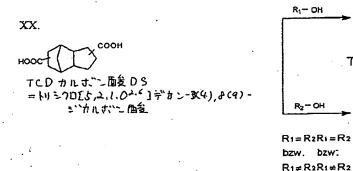
8 ヒトロキシトリシフロによ、2.1.02.6了デカンーチーメテルカルナ、こ面変

【表10】

[0030]

TCNェスかし

# テーブル 5 続き TCDカルナ:\*\*ご酸



XXI.

ナ、8'ージ(トリシフロ[よ、2、1、02.6]デシル)エーテルー4、4'ーミーカルボン皿を

## 文献,

- B.Cornils, R. Payer:
   Derivate des Dicyclopentadiens aktuelle Schlüsselverbindungen
   Chemiker Zeitung 98 70 76 (1974)
- O. Roelen, K. Büchner et. al., Ruhrchemie Ag, Oberhausen: DBP 934 889 (1955)
   Verfahren zur Herstellung von Estern und bzw. oder Polyestern der Tricyclodekanreihe.
- O. Roelen, K. Büchner et. al., Ruhrchemie AG, Oberhausen:
   DAS 1036 849 (1956)
   Verfahren zur Herstellung von als Schmiermittel, Weichmacher oder Polyester
   geeigneten Estern des Di-(tricyclo-[5.2.1.0 <sup>2,6</sup>]decyl)-8,8'-āther-4,4'-dimethylols,
   bzw. der Di-(tricyclo-[5.2.1.0 <sup>2,6</sup>]decyl-)-8,8'-āther-4,4'-dicarbonsāure.
- J. Bartlett, R. Brodkey et. al.: US-Pat. 2, 814, 639 (1957)
   Dimethylol - Tricyclodecanol Esters and Process.
- British Petroleum Co. Ltd.
   Brit. Pat. 847 592 (1960)
   New Polyesters and their method of preparation.

【表11】

[0031]

テーブル 6:TCDエステルの合成のためのカルボン酸

## <u>モノカルボン</u>酸

【表12】

[0032]

テーブル 6 続き 2, 2-ジメチル-4-ペンテン酸 2-ヘキセン酸 3-ヘキセン酸 2-ヘプテン酸 6-ヘプテン酸 2 -オクテン酸 4-エチル-2-オクテン酸 2-ノネン酸 2 - デセン酸 エトキシ酢酸 3-エトキシプロピオン酸 L-メトキシ酢酸 シクロプロパンカルボン酸 2-メチルシクロプロパンカルポン酸 シクロブタンカルポン酸 シクロペンタンカルボン酸 シクロヘキサンカルボン酸 シクロヘプタンカルポン酸 シクロオクタンカルボン酸 シクロウンデカンカルボン酸 シクロペンチル酢酸 シクロヘキシル酢酸 3 - シクロペンチルプロピオン酸 テトラヒドロフラン-2-カルポン酸 テトラヒドロフランー 3 ーカルポン酸 2-テトラヒドロキシフラン酢酸 1 (2, 3, 4) メチルー1 - シクロヘキサンカルボン酸 4-シクロヘキシル酪酸 2-シクロヘキシル酪酸 (α-[エチル]シクロヘキサン酢酸) 2-ノルポラン酢酸 トリシクロ [5.2.1.02. \*] デカン-2カルボン酸 トリシクロ [5. 2. 1. 0\*, \*] デカン-3 (4) カルポン酸 (TCD酸S) トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2</sup>, <sup>8</sup>] デカン8 (9) カルボン酸 アドマンタンカルポン酸

[0033]

【表13】

```
1 3 4 - 2 1 2 1 2 1 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2 1 2 2
```

[0034]

【表14】

```
テーブル 6 続き
```

[0035]

【表15】

【0036】 【表16】

テーブル 6 続き オクタン二酸 (コルク酸、スペリン酸) ノナン二酸 (アセレイン酸) 、 デカン二酸 (セパシン酸) ンデカン二酸 -トリデシル酸) テトラデカンニ メチルマロン酸 ジメチルマロン酸 エチルマロン酸 プロピルマロン酸 ジエチルマロン酸 ッエテルマロン酸 (2-シクロペンテン-1-イル)マロン酸 フェニルマロン酸 ペンジルマロン酸 メチルコハク酸 メチレンコハク酸 (イタコン酸) 1-オクタデシルコハク酸 2、2-ジメチルコハク酸 2、3-ジメチルコハク酸 2-メチルグルタル酸 3-メチルグルタル酸 3 - メテルクルタル酸
2, 2 - ジメチルグルタル酸
3, 3 - ジメチルグルタル酸
2, 4 - ジメチルグルタル酸
2, 3 - ジメチルグルタル酸
2, 3 - ジメチルアレイン酸(シス)
2, 3 - ジメチル
2, 5 - ジャル
2, 5 - ジャル
2, 5 - ジャル (シトラコン酸) メチルフマル酸 (メサコン酸) フェニルマレイン酸

[0037]

## 【表17】

2-メチルコハク酸 ェニルコハク酸 - メチルアジピン酸 - 5 - ジメチルアジピン酸 ドロキシコハク酸 D L リンゴ酸) - ヒドロキャー2 - イソプロピルコハク酸 

[0038]

【表18】

[0039]

【表19】

【0040】 【表20】

テーブル 6 続き

#### <u>トリカルボン酸</u>

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸
(トリカルバリル酸)
2-メチル-1, 2, 3-プロパントリカルボン酸
(β-メチルトリカルバリル酸)
1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸
(アコニット酸)
クエン酸
1, 2, 4-ペンゾトリカルボン酸
(トリメリット酸)
1, 3, 5-ベンゾトリカルボン酸
(トリメシット酸)

テーブル 7:T.C.D.エステルまたはエーテルの合成のためのアルコール

### モノアルコール

【0041】 【表21】

【0042】 【表22】

【0043】 【表23】

```
[0044]
     テーブル7 続き
 テーフルイ 概を

3,5-ジメチル-5-ヘキセン-3-オール

3-ヘプテン-1-オール

1-ヘプテン-4-オール

2-メデル-1-ヘプテン-4-オール

4-メチル-1-ヘプテン-4-オール

1-オクテン-4-カール

1-オクテン-4-カール

3,7-ジメチル-6-オクテン-ル

(シトロプロピルカルビノール
                                                              【表24】
 テーブル7 続き
                  1-アダマンタンメタノール
6,6-ジメチルビシクロ[3,1,1] ヘプト-2-エン-2-エタノール
(ナポール)
                  (ナポール)
1 - メチルシクロペンタノール
1 - メチルシクロペンタノール
1 - (n - プロピル) - 1 - シクロペンタノール
1 - (n - プチャンー1 - シロペンタノール
2 - シチルシクロペキサノール
2 - メチルシクロペキサノール
2 - メチルシクロペキサノール
                  2 - メチルシクロヘキサノール
4 - メチルシクロヘキサノール
                  イソプレゴール
ボルネオール、イソボルネオール
ミルタノール
1 - メチドアカノール
シクロボルネオール
(エンドアカノール
(エンド/エキソ)
5 ボルネオール
                   ボルネオール
                   TCDアルコールA
                   【表25】
[0045]
```

テーブル7 続き TCDTルコールM  $\begin{array}{l} = 8 - \mathsf{E} \, \mathsf{F} \, \mathsf{G} + \mathsf{E} \, \mathsf{F} \, \mathsf{G} + \mathsf{E} \, \mathsf{F} \, \mathsf{G} + \mathsf{F} \, \mathsf{G} \, \, \mathsf{$ TCDアルコールE 0 \*, \*] デクー3ーエン \*\* 8 (9) - ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0 \*. \*] デクー 5 - ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0 \*. \*] デクー3 - エン  $\begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7 \\
 1 - 7 & 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7
 \end{bmatrix}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 1 - 7 & 7$ (ソルケタール) ジアセトンアルコール ベンジルアルコール αーメチルペンジルアルコール・ α、α-ジメチルベンジルアルコール  $\alpha$ 、 $\alpha$  - ンメテルペンシルテル  $\alpha$  - エチルベンジルアルコール 1 - フェニル - 1 - フェニル - 1 - ファニルルフェニルカルビノール  $\alpha$  - シクロプロビル -  $\alpha$  - ンクロプロビル -  $\alpha$  - ンクロペキシルフェニルカルビノール シクロペキシルフェニルカルビノール

[0046]

#### 【表26】

テープル7続き 1-フェニル-1-シクロヘキサノール 2.2-フェニル-1-シクロヘキサノール ベンズヒドロール ヘンスとドロール 1、1ージフェニルエタノール αーペンジルベンズヒドロール οーフェニルエチルベンジルアルコール 2ーメトキシベンジルアルコール 4ーメトキシベンジルアルコール  テーブル 7 続き 2-V ル 7 に V か V が V か V が V V が V が V が V が V が V が V が V が V が V が V V が V が V が V が V が V が V が V が V が V が V V が V が V が V が V が V が V が V が V が V が V V が V が V が V が V が V が V が V が V が V が V V が V が V が V が V が V が V が V が V が V が V V が V が V が V が V が V が V が V が V が V が V

## ジアルコール (ジオール)

エチレングリコール
1. 2-プロパンジオール
1. 3-プロパンジオール
2. 2-ジメチルー1. 3-プロパンジオール
2. 2-ジメチルー1. 3-プロパンジオール
2. 2-ジエチルー1. 3-プロパンジオール
2-エチルー2-メチルー1. 3-プロパンジオール
2-メチルー2-メナルー1. 3-プロパンジオール
2-メチルー2-プロピルー1. 3-プロパンジオール
1. 4-ブタンジオール
1. 3-ブタンジオール
1. 3-ブタンジオール
2. 3-ブタンジオール
ピナコール
(1. 3-ジメテルー2. 3-ブタンジオール
1. 5-ペンタンジオール

[0048]

【表28】

[0049]

【表29】

### ポリアルコール (ポリオール)

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 テーブル3に示した残基Rを有する構造の図

面である。

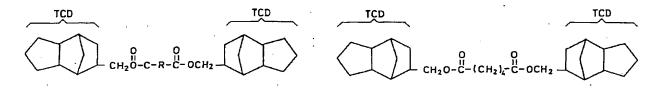
【図2】 ジ(TCD)メチロールエステルの構造の図

面である。

【図3】 アジピン酸ジ (TCDメチロール) の構造の 図面である。

【図2】

【図3】



【図1】

